

Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН

PONTUS EUXINUS
ПОНТ ЭВКСИНСКИЙ : XI



ПОНТ ЭВКСИНСКИЙ – 2019

XI Всероссийская научно-практическая конференция для молодых
учёных по проблемам водных экосистем,

посвященная памяти д.б.н., проф. С. Б. Гулина

Материалы конференции

Севастополь, 23–27 сентября 2019 г.

Севастополь
ФИЦ ИнБЮМ

2019

видно, концентрация ХОС в прибрежных районах Крыма превышала в исследуемый период таковые у побережья Краснодарского края.

Содержание Σ ДДТ в Азовском море изменялось от 0.15 до 1.02 нг/л, в среднем превышая таковую в Черном море в 1.5 раза, Σ ПХБ₆ - от 5.85 до 34.93 нг/л, что в среднем превышало концентрацию в Черном море в 2 раза.

В Черном море преобладали низко хлорированные конгенеры ПХБ 28 и 52, доля которых в сумме ПХБ составила 61%, в отличие от Азовского моря, где 66% от суммы ПХБ приходилось на гекса- и гептахлорированные углеводороды. Вероятно, это свидетельствует о различных источниках загрязнения полихлорбифенилами исследуемых акваторий.

Придонная вода была отобрана в предкерченских районах обоих морей. Выявлено, что в Черном море концентрация ХОС в поверхностном и придонном слоях практически не отличалась. А в Азовском море в поверхностном слое концентрация как Σ ДДТ, так и Σ ПХБ₆ была выше в 4 раза, чем в придонном.

Сравнение полученных данных в прибрежных районах Крыма с многолетними наблюдениями сотрудников ОРХБ ФГБУН ИМБИ за уровнем загрязнения ХОС показали, что средняя концентрация Σ ПХБ₆ в поверхностном слое оказалась в 1.5 раза выше среднего значения за период с 2010 по 2018 гг., но ниже в полтора раза, чем в весенний сезон 2017 г. [2, неопубликованные данные 2018 г.].

Среднее содержание Σ ДДТ было почти в 3 раза ниже среднего за многолетний период с 2010 по 2018 гг. Такое наблюдение подтверждает тенденцию снижения содержания Σ ДДТ в воде прибрежных районов Крыма, выявленную нами в последнее десятилетие. Подобного понижения концентрации для Σ ПХБ₆ не наблюдается, что свидетельствует о поступлении в исследуемый район данных токсикантов в прежних объемах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИМБИ по теме «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (АААА-А18-118020890090-2).

Список литературы

1. Поликарпов Г. Г., Жерко Н. В. Экологические аспекты изучения загрязнения Черного моря хлорорганическими ксенобиотиками // Экология моря. 1996. Вып. 45. С. 92–100.
2. Малахова Л. В., Малахова Т. В. Загрязненность стойкими хлорорганическими соединениями воды и донных отложений Черного моря (по данным экспедиционных исследований на НИС «Профессор Водяницкий») // Загрязнение морской среды: экологический мониторинг, биоиндикация, нормирование : сб. ст. Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 125-летию проф. В. А. Водяницкого, г. Севастополь, 28 мая - 01 июня 2018. Севастополь : ООО «Колорит», 2018. С. 142–148.
3. РД52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. Ленинград : Гидрометеиздат, 1993. 264 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АГРЕГАЦИИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Мегер Я.В., Лантушенко А.О., Ельцов О.С.

Севастопольский государственный университет, г. Севастополь

Ключевые слова: платиносодержащие соединения

Люминесцентные Pt(II) комплексы представляют собой новый класс функциональных материалов, активно изучаемых многими исследовательскими

группами по всему миру, и нашедших разнообразные применения при создании устройств с «управляемыми» оптическими свойствами [1]. У данных соединений наблюдается эффект модуляции поглощения или излучения света за счет образования агрегатов, стабилизированных металлофильными или стэкинг-взаимодействиями. Так как у рассматриваемых комплексов люминесценция зависит от агрегации, исследование термодинамических параметров важно для управления люминесцентными свойствами. В настоящей работе исследована самоассоциация трех люминесцентных Pt(II) комплексов методом ЯМР-спектроскопии по ядрам платины и протонам.

В данной работе исследованы специально синтезируемые соединения SAF-12, SAF-20, SAF-33. Рассматриваемые молекулы содержат одинаковый гетероциклический хромофор с атомом хлора, связанным с платиной, и отличаются структурой боковых цепей: C₁₂H₂₅ (SAF-12), C₈H₁₇ (SAF-20), C₁₆H₃₃ (SAF-33). Экспериментальные данные были получены методами одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии по протонам и ядрам платины. Экспериментальные зависимости химических сдвигов протонов и ядер платины для всех исследованных соединений с ростом концентрации смещаются в область более сильного поля, что свидетельствует об образовании стопочных ассоциатов.

Анализ экспериментальных данных проводился с использованием четырех моделей агрегации [2]: 1) бесконечномерная некооперативная модель (НМ-модель), в которой предполагается, что на каждом этапе агрегации константа равновесия K не зависит от числа молекул в агрегате; 2) бесконечномерная кооперативная модель (КМ-модель), в которой предполагается, что начиная с тримера, константа самоассоциации отличается от значения K димера на коэффициент кооперативности σ ; 3) бесконечномерная модель с затуханием (ЗТ - модель), в которой предполагается незначительное уменьшение K с ростом агрегата вследствие потери степеней свободы; 4) бесконечномерная модель с возрастанием (ВЗ-модель) в которой зависимость константы от длины агрегата задается выражением $K_i = K(i-1)/i$

Наилучшие значения функции невязки были получены при использовании НМ и ВЗ моделей. Для значений констант самоассоциации, полученных по бесконечномерной модели и для ¹H и для ¹⁹⁵Pt выполняется соотношение $K(\text{SAF-33}) > K(\text{SAF-20}) > K(\text{SAF-12})$.

При этом абсолютные значения K лежат в узком диапазоне 17...33 М⁻¹. Таким образом, сродство к агрегации для платиносодержащих производных в CDCl₃ слабо зависит от структуры представленных боковых цепей, т.е. наиболее вероятно главной причиной стабилизации агрегатов исследуемых в данной работе молекул являются дисперсионные стекинг-взаимодействия ароматических хромофоров.

С помощью ¹H и ¹⁹⁵Pt экспериментов было получено значение параметра кооперативности σ по кооперативной модели, большее единицы, при этом с возрастанием длины боковой цепи параметр кооперативности возрастает. Данный результат вероятно обусловлен вкладом боковых алифатических цепей молекулы, которые препятствуют формированию агрегатов высокого порядка и были ранее описаны для разнообразных ароматических молекул с разветвленными боковыми цепями [3]. Другой антикооперативный вклад в σ возникает из-за потери степени свободы при формировании агрегата.

Учитывая структурные особенности молекул SAF, а именно наличие плоских ароматических колец, можно предположить, что один из основных вкладов в стабилизацию агрегатов будут обеспечивать дисперсионные стекинг-взаимодействия, а для получения исчерпывающей информации о природе сил, стабилизирующих ассоциаты, необходим структурный анализ, результаты которого будут описаны в последующих работах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00232 А.

Список литературы

1. Mauro M., Aliprandi A., Cebrian C., Wang D., Kubel C., De Cola L. Self-assembly of a neutral platinum(ii) complex into highly emitting microcrystalline fibers through metallophilic interactions // Chemical Communications. 2014. Vol. 50, iss. 55. P. 7269.
2. Beshnova D. A., Lantushenko A. O., Davies D. B., Evstigneev M. P. Profiles of equilibrium constants for self-association of aromatic molecules // Journal of Chemical Physics. 2009. Vol. 130, iss. 16. P. 65–105. <https://doi.org/10.1063/1.3124761>
3. Evstigneev M. P., Davies D. B., Veselkov A. N. Stochastic models (cooperative and non-cooperative) for NMR analysis of the hetero-association of aromatic molecules in aqueous solution // Chemical physics. 2006. Vol. 321, iss. 1-2. P. 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.07.030>

РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛУТОНИЯ В СОЛЕННЫХ ОЗЕРАХ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Параскив А.А., Терещенко Н.Н., Проскурнин В.Ю.

Институт морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского РАН,
г. Севастополь

Ключевые слова: радионуклиды плутония, соленые озера Крыма, Черное море

Как известно, одними из основных дозообразующих антропогенных радионуклидов в крымском регионе в постчернобыльский период являются альфа-излучающие радиоизотопы плутония $^{239+240}\text{Pu}$ [1; 2]. Изучение распределения радионуклидов плутония в бессточных стоячих водоемах, к которым относятся многие соленые озера Крыма актуально, так как именно такие водные экосистемы служат своего рода накопителями радионуклидов и других веществ. Объектом исследования были выбраны 10 соленых озер на территории Крыма из различных географических групп, используемые в рекреации, грязелечении и хозяйственной деятельности. Целью работы было определение концентрации активности $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностной воде, гидробионтах и донных осадках в десяти соленых озерах Крыма из четырех географических групп озер: Евпаторийской, Тарханкутской, Керченской и Перекопской.

Отбор проб проводился в ходе экспедиций 2016-2018 гг. Все пробы подвергались радиохимической обработке [2] и измерялись на альфа-спектрометрическом комплексе EG&G ORTEC OSTE PC (США). Ошибка измерения не превышала 25%, за исключением пробы воды из оз. Кирлеутское (42%).

Наименьшие концентрации активности $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностной воде обнаружены в озерах Кирлеутском и Акташском: 0,84 и 2,06 мБк/м³ соответственно. Более высокие значения определены в озерах западной части Крыма, в оз. Джарылгач (6,57 мБк/м³) и оз. Кызыл-Яр (16,47 мБк/м³). Низкие значения концентрации активности $^{239+240}\text{Pu}$ наблюдались в водных растениях соленых озер: 1,1 - 3,2 мБк/кг сух. массы. Сравнительно высокое содержание $^{239+240}\text{Pu}$ обнаружено в ракообразных *Artemia salina* - 63 мБк/кг сух. массы.

Изучение донных осадков показало, что значения концентрации активности $^{239+240}\text{Pu}$ в 0-5 см слое варьировали в пределах 313 - 425 мБк/кг сух. массы в илистых и 49-96 мБк/кг сух. массы в песчанистых донных осадках в озерах лиманного типа, расположенных в непосредственной близости к морю (из Евпаторийской,